

AN 1989-232283 [32] WPIDS
 DNC C1989-103412
 TI Prepn. of 4,4''-di hydroxy terphenyl - comprises
 dehydrogenative
 degradation of tetrakis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexane in
 presence of alkali
 and hydrogen acceptor.
 DC A41 E14
 PA (MITK) MITSUI TOATSU CHEM INC
 CYC 1
 PI JP 01168632 A 19890704 (198932)* 4<--
 JP 2516232 B2 19960724 (199634) 4
 ADT JP 01168632 A JP 1987-327201 19871225; JP 2516232 B2 JP
 1987-327201
 19871225
 FDT JP 2516232 B2 Previous Publ. JP 01168632
 PRAI JP 1987-327201 19871225
 AN 1989-232283 [32] WPIDS
 AB JP 01168632 A UPAB: 19970502
 Prepn. of 4, 4''-dihydroxyterphenyl (I) comprises degradative
 hydrogenation of tetrakis (4-hydroxyphenyl) cyclohexane (II).
 Starting material (II) is prepd. by procedure described
 in J56055328.
 Usually, degradation of (II) and dehydrogenation of resulting
 matter are
 carried out in one-pot continuously (II) is decomposed in
 presence of
 catalyst (pref. 0.01-0.2 pts.wt. strong alkali (e.g. sodium
 hydroxide))
 and dehydrogenating catalyst (pref. ratio of material/(II) is
 4X10
 power(-3) -0.1g atom/mol) and hydrogen acceptor (e.g.
 alpha-methylstyrene,
 phenol) at 100-400deg.C(esp. 150-300deg.C in solvent (e.g.
 water,
 ether(s), hydrocarbon(2), alcohol(s) etc.).
 USE/ADVANTAGE - (I) is useful as material of
 polyester(s),
 polycarbonate(s), polyurethane(s) etc., and 4,
 4''-dihydroxy-p-terphenyl
 (Ia) may be used as material to prepare liq. crystal polymes.
 (I) is
 prepd. by simple reactions in high yield (about 73%).
 Dwg.0/0

⑫ 公開特許公報(A)

平1-168632

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)7月4日

C 07 C 39/15

7457-4H

37/06

7457-4H

37/52

7457-4H

// C 07 B 61/00

3 0 0

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 4, 4"-ジヒドロキシターフェニルの製造方法

⑯ 特 願 昭62-327201

⑰ 出 願 昭62(1987)12月25日

⑱ 発 明 者 三 浦 徹 福岡県大牟田市山下町35番地

⑲ 発 明 者 永 田 輝 幸 福岡県大牟田市白金町154番地

⑳ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

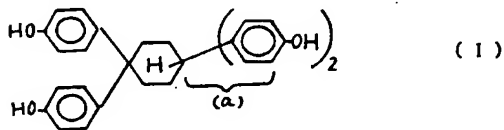
明 細 書

1. 発明の名称

4, 4"-ジヒドロキシターフェニルの製造方法

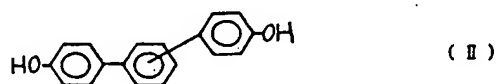
2. 特許請求の範囲

(I) 式 (I)



(式中、2つのベンゼン環(a)は、同一のシクロヘキサン環炭素と結合。)

で示されるテトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンを分解脱水素反応させることを特徴とする、式(II)

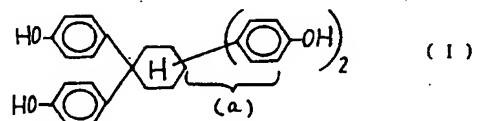


で示される4, 4"-ジヒドロキシターフェニルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

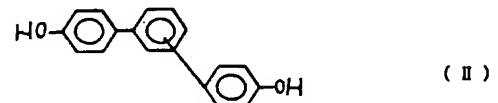
(産業上の利用分野)

本発明は4, 4"-ジヒドロキシターフェニルの新規な製造方法に関する。さらに詳しくは、式(1)



(式中、2つのベンゼン環(a)は、同一のシクロヘキサン環炭素と結合。)で示される、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンを分解脱水素反応させることを特徴とする、式

(II)



で示される4, 4"-ジヒドロキシターフェニルの全く新規な製造方法に関する。

4, 4"-ジヒドロキシターフェニルはポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン等のポリマ

一原料として有用であり、特に4,4'-ジヒドロキシ-*p*-ターフェニルは液晶ポリマー原料としての用途が期待される化合物である。

(従来の技術)

4,4'-ジヒドロキシターフェニルの製造方法としては、4,4'-ジニトロターフェニルの還元、ジアゾ化、加水分解による方法が提案されている(ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ(J. Am. Chem. Soc.) 66, 632(1944))。

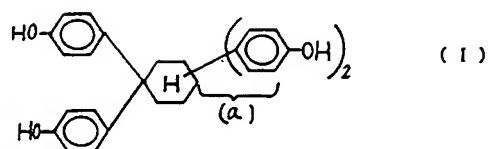
(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら上記のような従来法においては、操作が煩雑で多工程を要する上に、原料が高価であり、また純度の高い原料が入手し難い等の問題点を有し、工業的に満足できるものではない。

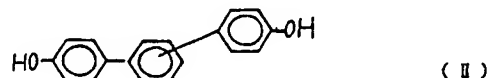
(問題を解決する為の手段)

本発明者等は、前述従来法の欠点を改良すべく4,4'-ジヒドロキシターフェニルの製造方法につき鋭意検討し、新規な製造方法を見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は式(Ⅰ)



(式中、2つのベンゼン環(a)は、同一のシクロヘキサン環炭素と結合。)で示されるテトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンを分解脱水素反応させることを特徴とする、式(Ⅱ)



で示される4,4'-ジヒドロキシターフェニルの新規な製造方法である。

本発明反応に於いて原料として使用される式(Ⅰ)で示されるテトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンは、例えば特開昭56-55328に記載されているようなシクロヘキサンジオンとフェノールとを触媒存在下に反応させることにより得ることができる。

塩基性触媒が好ましい。

その使用量は式(Ⅰ)のテトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン100重量部に対し、通常0.1~40重量部、好ましくは1~20重量部の範囲である。

本発明の脱水素反応においては通常脱水素触媒の存在下に実施される。

触媒は公知の脱水素触媒なら特に限定されないが、例えば、ラネーニッケル、還元ニッケル、ニッケルを珪藻土、アルミナ、軽石、シリカゲル、酸性白土などの種々の担体に担持したニッケル担体触媒、ラネーコバルト、還元コバルト、コバルト-担体触媒などのコバルト触媒、ラネー銅、還元銅、銅-担体触媒などの銅触媒、パラジウム黒、酸化パラジウム、コロイドパラジウム、パラジウム-炭素、パラジウム-硫酸、バリウム、パラジウム-酸化マグネシウム、パラジウム-酸化カルシウム、パラジウム-アルミナなどのパラジウム触媒、白金黒、コロイド白金、酸化白金、硫化白金、白金-炭素などの白金-担体触媒等の白金

本発明は、このような式(Ⅰ)で示されるテトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンを分解脱水素反応させることにより4,4'-ジヒドロキシターフェニルを得るものである。

本発明においては、この分解脱水素反応は、分解反応と脱水素反応とを別工程として実施することも可能であるが、一工程で実施するのが効率的である。

分解反応においては塩基又は酸触媒が使用される。効率的な分解用触媒は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の如きアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム等の如きアルカリ土類金属水酸化物、炭酸塩、酢酸塩、フェノキシド、有機弱酸の塩を包含する。

また酸類としては、*p*-トルエンスルホン酸の如き酸、亜硫酸水素カリウムの如き弱酸性の酸塩、塩化アルミニウム、塩化第一すず及びその他の酸性金属塩化物が包含される。

これらの触媒の中では、水酸化ナトリウム等強

触媒、コロイドロジウム、ロジウム-炭素、酸化ロジウムなどのロジウム触媒、ルテニウム触媒などの白金族触媒、七酸化二レニウム、レニウム-炭素などのレニウム触媒、銅クロム酸化物触媒、酸化モリブデン触媒、酸化バナジウム触媒、酸化タングステン触媒、銀触媒などが挙げられる。

これらの触媒の内ではパラジウム触媒等白金族触媒が好ましい。これらの脱水素触媒の使用割合は式(1)のテトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン1モルに対し前記脱水素触媒の金属原子として通常0.001~0.2グラム原子、好ましくは0.004~0.1グラム原子の範囲である。

また本発明方法は、水素受容体なしでも実施できるが、水素受容体を共存させることにより、より高収率で実施できる。

水素受容体は特に限定する必要はないが、いくつかの型の化合物が挙げられる。例えば、エチレン、プロピレン等の如きエチレン性不飽和を含有する有機化合物、アセチレン、メチルアセチレン

等のようなアセチレン性不飽和を含有する有機化合物、アゾベンゼン等の如きアゾ基を含有する有機化合物、ニトロまたはカルボニル化合物、もしくはフェノール化合物などが挙げられる。

この中で好ましい水素受容体は、 α -メチルスチレン等スチレン類、ニトロベンゼン、無水マレイン酸、メチルアセチレン、クロトン酸、フェノール等の如き共役二重結合を含有する有機化合物である。さらに、これら水素受容体は高活性であるばかりでなく、水素添加された後の生成物、例えば α -メチルスチレンの場合はクメン、フェノールの場合はシクロヘキサノンといった有用なものとなる様に選択するのが良い。

反応温度は100~400℃、好ましくは150~300℃の範囲で実施するのが良い。反応温度が低い場合は反応速度は小さく、高い場合は副反応が起こり得策ではない。

本発明方法は、気相でも実施することができるが、原料や生成物の融点が高いので、気相反応の場合は300℃以上の高温を必要とし、収率、操作

性、省エネルギー等の面から液相で実施するのが好ましい。その際、溶媒の存在下に実施するのが良く、具体的には、水、苛性水等の水系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジプロピルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。さらに、前記水素受容体を溶媒として使用することも可能である。

本発明の方法において生成した4,4'-ジヒドロキシアリールフェニルは、反応終了後の混合物により触媒を分離し、引続き晶析等の方法で取り出すことができる。

〔実施例-1〕

1,4-シクロヘキサジオンとフェノールとを塩酸触媒下に反応させて1,1,4,4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンを合成した。

このようにして合成した1,1,4,4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン22.6g(0.050モル)を、苛性ソーダ0.8g、 α -メチルスチレン8.9g(0.075モル)、5%パラジウム炭素1.1g、水100mlと共に300mlステンレス製オートクレイブに仕込み、内部を窒素ガスで置換したのち200℃で6時間反応させた。

反応終了後、塩酸水でpH=4とし、結晶を濾別した。次にこの結晶をメタノールに加熱溶解し、不溶のパラジウム炭素を分離回収した。メタノールを留去して4,4'-ジヒドロキシアリールフェニルの白色結晶10.8gを得た。HPLCによる純度89.7%、収率73.9%であった。

〔実施例-2〕

1,3-シクロヘキサジオンとフェノールより

同様に、1,1,3,3-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンを合成した。

次に、1,1,4,4-体へ替え、この1,1,3,3-体を用いて実施例-1と同様に反応、処理をして4,4'-ジヒドロキシ-m-ターフェニルの白色結晶10.4gを得た。HPLCによる純度91.4%、収率72.5%であった。

特許出願人 三井東圧化学株式会社